COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MARDI 7 AVRIL 1896,

PRÉSIDÉE PAR M. A. CHATIN.

CORRESPONDANCE.

Le **Félibrige latin**, de Montpellier, invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration du buste de *Moquin-Tandon*, qui aura lieu le dimanche 26 avril.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, la 23e année du « Bulletin de la Commission météorologique de l'Hérault ». (Présenté par M. Mascart.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Applications de la théorie des séries divergentes sommables*. Note de M. **Émile Borel**, présentée par M. Darboux.

« Dans mon Mémoire intitulé « Fondements de la théorie des séries divergentes sommables (*Journal de Mathématiques*, 1896) », j'ai indiqué comment on peut, dans des cas très étendus, faire correspondre, à une série divergente *numérique*, un *nombre* que j'ai appelé *somme de la série* et qui

peut être calculé, avec une approximation aussi grande que l'on veut, lorsque la série est donnée. Une fonction entière, en partie arbitraire, que j'ai appelée $\varphi(a)$, joue un rôle important dans ces recherches ; mais, sauf des cas exceptionnels qu'on peut écarter, au moins dans une première étude, la valeur de la somme ne dépend pas du choix de $\varphi(a)$. J'ai étudié spécialement le cas où $\varphi(a) = e^a$ et signalé l'intérêt qui s'attache à l'hypothèse $\varphi(a) = e^{a^k}$, k étant un entier ; on a aussi des résultats intéressants en prenant pour k un nombre *rationnel*, et faisant la somme des valeurs conjuguées, de manière à avoir une fonction entière de a, par exemple $e^{\sqrt{a}} + e^{-\sqrt{a}}$.

» Le but de cette Note est d'indiquer quelques applications nouvelles des résultats acquis dans cette théorie, résultats dont j'ai eu l'honneur de communiquer les principaux à l'Académie (30 décembre 1895 et 13 janvier 1896). Ces applications ont été suggérées par la lecture du beau Mémoire de Stieltjes *Sur les fractions continues*, Mémoire dont je me propose de poursuivre l'étude, dans l'espoir que les idées rappelées ci-dessus et certaines autres développées dans ma Thèse me permettront d'en éclaircir quelques points.

» Dans ce Mémoire, Stieltjes réduit en fraction continue convergente la série de M. Poincaré

$$\varphi(\varpi, \mu) = 1 + \frac{\varpi}{1+\mu} + \frac{\varpi^2}{1+2\mu} + \frac{\varpi^3}{1+3\mu} + \ldots,$$

ou plutôt son développement divergent suivant les puissances de μ :

$$\varphi(\varpi, \mu) = A_0 + A_1\mu + A_2\mu^2 + \ldots.$$

» *Cette série divergente est sommable*, si l'on prend $\varphi(a) = e^{\sqrt{a}} + e^{-\sqrt{a}}$, *dans un domaine auquel appartiennent toutes les valeurs réelles et positives de* μ.

» On peut énoncer un résultat analogue pour la célèbre *série de Stirling ;* d'ailleurs je m'empresse d'ajouter que, si l'on peut espérer étendre ces considérations à un certain nombre des *séries asymptotiques* de M. Poincaré, il est sûr qu'elles ne s'étendent pas à toutes. Mais on voit dès maintenant que le procédé de calcul, que j'ai donné pour déduire la valeur numérique d'une série divergente des valeurs numériques de ses termes successifs, s'applique à des séries importantes déjà considérées par les géomètres. Ce procédé étant uniforme, c'est-à-dire ne dépendant que des valeurs numériques, il sera sans doute aisé, par l'emploi d'artifices de calcul et la construction de Tables, d'en simplifier l'application pratique ; et dès lors, les

séries divergentes sommables seront aussi utiles dans les calculs numériques que dans les recherches théoriques.

» En terminant, j'indique l'extension facile de cette théorie aux séries à plusieurs indices, par l'emploi de fonctions entières à plusieurs variables; l'étude approfondie de cette indication exigerait d'ailleurs des recherches étendues. »

PHYSIQUE. — *Observations sur les rayons* X. Note de **Silvanus-P. Thompson**, présentée par M. Mascart.

« La recherche des conditions sous lesquelles se produisent les rayons X, dans les tubes de Crookes, est beaucoup facilitée par l'emploi des écrans fluorescents. Dans ce but, j'ai essayé plusieurs espèces d'écrans : le meilleur d'entre eux est un écran de carton noir, légèrement recouvert de platino-cyanure de potassium à l'état de poudre très fine. J'ai essayé, entre autres substances, les sulfures de calcium, de strontium et de zinc, la blende hexagonale, le fluorure de calcium, le tungstate de calcium, et plusieurs platino-cyanures. Le platino-cyanure de potassium est au moins douze fois plus lumineux que celui de baryum employé par Röntgen. La lumière qu'il émet est d'une teinte bleuâtre, dont le spectre, selon M. Jackson, qui l'a recommandé pour la cryptoscopie, est simplement le spectre du métal potassium.

» Avec un tel écran de 18^{cm} de diamètre, et un bon tube de Crookes, j'ai réussi à faire voir l'ombre des os de la main, l'espace entre les os du bras, et le contenu d'une bourse, à une vingtaine de personnes à la fois.

» En examinant avec cet écran un tube de Crookes pendant l'opération d'évacuation par la trompe de Sprengel [modifiée d'après les idées de M. Crookes (1)], j'ai pu constater plusieurs faits importants.

» Les tubes que j'ai employés dernièrement sont des ampoules en forme de poire, avec une cathode en cuvette, tantôt intérieure, tantôt extérieure, pour concentrer les rayons cathodiques sur une pièce centrale qui sert comme origine des rayons X.

» Cette pièce que j'ai appelée *anticathode* (2) peut, du reste, être employée comme anode. Dans la plupart de mes tubes, l'anticathode est une lame

(1) *Proceedings of the Physical Society of London*, 1874-5.

(2) Voir *Nature*, 13 mars 1896.

assez forte de platine nu; mais j'ai employé avec succès des lames recouvertes de verre ou d'un émail phosphorescent, composé de sulfure de calcium et d'émail transparent ordinaire. Il est convenable de fixer l'anticathode dans une position faisant un angle de 30° à 40° avec l'axe de l'appareil. Avec un tel tube, quarante secondes suffisent pour une photographie de la main, et vingt secondes pour celle des monnaies dans une bourse. Je me sers toujours de la bobine Ruhmkorff. La bobine de Tesla échauffe les tubes sans augmenter l'effet utile, et elle gâte les ombres et les images photographiques, à cause de l'existence des deux lieux cathodiques.

» Pour avoir un tube capable de produire les rayons X dans de bonnes conditions, il ne suffit pas de faire un vide au degré qui convient pour les phénomènes de Crookes (ombres cathodiques, phosphorescence des parois, etc.). Quand paraissent les premières lueurs phosphorescentes, sur le verre de l'ampoule, le vide est bien loin d'être parfait, et la résistance électrique apparente est assez faible. Pendant l'évacuation, on peut juger de la marche de la résistance par la longueur des étincelles que l'on peut tirer entre les pointes d'un excitateur, mis en parallèle avec l'ampoule dans le circuit secondaire de la bobine d'induction. On peut obtenir les phénomènes de Crookes quand la résistance du tube est si faible que l'étincelle extérieure ne passe pas avec un écartement de 2^{mm}. Dans ces conditions, un écran fluorescent ne montre pas la moindre trace de rayons X, quoiqu'une plaque photographique sensible puisse donner une impression si elle est exposée assez longtemps. Mais, en continuant l'évacuation, il arrive subitement un accroissement de résistance tel, qu'il faut écarter à une distance de plusieurs centimètres les pointes extérieures. C'est à ce moment juste où la résistance électrique augmente qu'éclatent les rayons X. Si le tube n'a jamais été vidé auparavant, la transition de l'état de faible résistance à celui d'une résistance plus grande ne se produit pas aussi subitement; mais si le tube a déjà été amené dans le second état, et qu'on admette un peu d'air pour l'évacuer plusieurs fois afin d'éliminer les gaz absorbés par les parois et par les électrodes, alors la transition est absolument subite.

» En examinant le tube avec l'écran fluorescent pendant la transition, on voit d'abord que, au moment même où la résistance augmente, il se développe une lueur dans toute l'ampoule, excepté dans le plan occupé par l'anticathode; car il se produit à travers l'écran une ligne noire très nette, correspondante à ce plan, entre deux régions éclairées, l'une devant l'anticathode, l'autre derrière celle-ci. Les deux parties ont une luminosité

à peu près égale; mais, si la trompe de Sprengel travaille toujours, en deux ou trois secondes le phénomène change. La région située derrière l'anticathode devient plus foncée, celle qui est en avant devient plus éclairée; et l'on finit par observer sur l'écran une région noire et une région lumineuse, dont la limite oblique correspond à la position du plan de l'anticathode. Le tube est alors dans la meilleure condition pour produire les effets de Röntgen, soit par voie photographique, soit par emploi de l'écran cryptoscopique.

» Si le vide est poussé plus loin, la résistance augmente encore, de sorte que le tube devient à peu près non conducteur; il peut néanmoins fonctionner encore (à moins qu'il ne soit percé par une étincelle) si l'on augmente suffisamment la force électromotrice de la bobine.

» Au moyen de l'écran fluorescent, on peut s'assurer aussi de la non-homogénéité des rayons X. Pour une raréfraction modérée, les rayons X ne pénètrent pas la chair à l'exclusion des os aussi librement que les rayons qui sont émis quand le vide est poussé plus loin. D'autre part, quand le vide est exagéré, les rayons X pénètrent non seulement la chair, mais aussi les os. Il y a donc une certaine condition de vide pour laquelle la différence entre la transparence de la chair et celle des os est maximum. »

PHYSIQUE. — *Sur les rayons de Röntgen électrisés*. Note de M. A. LAFAY.

« Dans une Note récente, que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie, j'ai donné la description d'une expérience qui m'a permis de mettre en évidence la déviation par l'aimant des rayons de Röntgen *modifiés par un passage préalable à travers une lamelle électrisée*. Je me propose d'indiquer aujourd'hui quelques résultats complémentaires, relatifs à ces rayons modifiés que j'appelle, pour abréger, *rayons de Röntgen électrisés*.

» Si, au lieu d'électriser les rayons en mettant en communication la lamelle métallique avec le pôle négatif de la bobine d'induction, comme je l'indique dans l'expérience précitée, on prend comme source le pôle négatif d'une machine statique, on observe une déviation de même sens que celle dont j'ai déjà parlé. Il n'en est plus de même si l'on électrise la lamelle positivement avec la même machine; le sens de la déviation est alors inversé.

» J'avais, en premier lieu, obtenu ce dernier résultat en prenant comme

source d'électricité le pôle positif de la bobine de Rhumkorff qui actionne mon tube de Crookes; mais il m'avait paru tellement étrange que j'ai voulu vérifier, avant de l'annoncer, qu'il se produisait également en employant une source d'électricité statique.

» Il existe donc des rayons de Röntgen électrisés soit positivement, soit négativement.

» La recherche des lois qui lient la grandeur de la déviation à l'intensité du champ magnétique, à l'état d'électrisation de la lamelle et à la nature du diélectrique, fera l'objet d'un travail plus étendu; pour le moment, je dois m'en tenir aux indications qualitatives qui précèdent, en faisant remarquer qu'il doit exister, entre les rayons de Röntgen électrisés négativement, se propageant dans l'air raréfié, et les rayons cathodiques, la plus grande analogie, *peut-être même identité absolue*.

» Il est commode, pour retenir le sens des déviations, d'employer le procédé très suggestif imaginé par Hittorf à propos des rayons cathodiques. Assimilons le flux de Röntgen à un faisceau de fils conducteurs indéfinis, flexibles et sans poids; lorsqu'ils traversent une lame électrisée positivement, ils permettent sa décharge et sont le siège d'un mouvement électrique qui s'écoule vers les points à potentiels plus faibles; quand la lamelle est électrisée négativement le sens du mouvement est inverse. Dans les deux cas, ces conducteurs se tordent sous l'action du champ magnétique et le sens de la déviation est donné par la règle d'Ampère.

» Je terminerai cette Note par l'indication d'un fait d'ordre tout différent, mais qui présente cependant quelque intérêt. On a remarqué que le degré du vide allait en augmentant dans certains tubes de Crookes et que ceux-ci ne tardent pas à ne plus fonctionner; cet accident est arrivé à mon tube, il y a environ un mois; j'ai alors eu l'idée de le mettre pendant quelque temps dans une étuve à 200°, ce qui lui a rendu ses propriétés premières. Depuis, j'ai continué à m'en servir, en le réchauffant lorsqu'il commence à présenter des signes d'affaiblissement. Cette observation, d'ordre pratique, corrobore parfaitement la Communication récente de M. Gouy, relativement à l'occlusion des gaz par le verre des tubes de Crookes. »

PHYSIQUE. — *Une condition de maximum de puissance des tubes de Crookes.* Note de MM. **James Chappuis** et **E. Nugues.**

« La puissance d'un tube de Crookes actionné par une bobine de Ruhmkorff à interrupteur Foucault n'augmente pas, pour une même intensité du

courant mesuré dans l'inducteur fermé, en même temps que le nombre des interruptions.

» Nous avons mesuré cette puissance à l'électromètre de M. Hurmuzescu, placé à diverses distances, et fait varier de 3 à 50 le nombre des interruptions, par le déplacement d'un poids additionnel sur le trembleur. Les nombres suivants montrent que, pour la bobine en expérience, il existe un maximum dans le voisinage de 10 interruptions.

Nombre d'interruptions.	Temps de chute.	
3	27	47
6	23	»
10	20	24
25	30	34
50	37	42

» Les expériences récentes sur l'émission des rayons ayant un pouvoir photographique par les substances fluorescentes nous avaient conduits à penser que la fluorescence visible du verre au passage de la décharge pouvait être suivie d'une sorte de *fluorescence invisible*, prolongeant l'action photographique. Nous avons fait, pour vérifier cette hypothèse, l'expérience suivante :

» Sur la tige du trembleur, nous avons fixé une lame de cuivre épaisse, dans laquelle était pratiquée une fente d'environ 1^{mm} de large sur 12^{mm} de haut; une plaque sensible était placée en arrière et parallèlement à 1^{mm} de distance, la source munie d'un diaphragme de 8^{mm} sur l'autre face de la lame métallique à 16^{cm}.

» Quand le trembleur Foucault est mis en marche, la tige entraîne, dans son mouvement d'oscillation, la fente sur une course de 4^{cm}, et, à chaque oscillation double, une fluorescence est produite. Nous avons fait varier la vitesse du trembleur de 3 à 20 interruptions à la seconde et le temps de pose de 1 à 30 minutes.

» Si la fluorescence utile est instantanée, comme la décharge qui la provoque, on doit obtenir l'image nette de la fente; si, au contraire, elle dure un certain temps, on doit obtenir une bande donnant, en chaque point, une indication sur la puissance photographique du tube à un instant correspondant.

» Dans tous les cas, nous avons obtenu une image nette de la fente et de la lame mobile; il aurait donc suffi, pour se convaincre de l'inexactitude de notre hypothèse, de photographier la tige du trembleur en mouvement; elle donne, en effet, sur nos clichés, une ombre à bords très nets.

» Nous déposons un cliché obtenu par 36 000 passages de la fente.

» La puissance du tube est donc *instantanée, comme la décharge qui provoque la fluorescence.*

» Il semble résulter de cette expérience que la puissance du tube devrait

être proportionnelle au nombre des décharges; mais, d'autre part, la longueur des étincelles, qui jaillissent entre les deux boules d'un excitateur, tombe de 21^{cm} à 5^{cm} quand le nombre des interruptions varie de 3 à 50.

» Il y a donc là deux phénomènes qui varient en sens inverse et dont il faut tenir compte pour la production du maximum de puissance du tube.

» Ce maximum dépend de la self-induction de l'enroulement induit et les conditions nécessaires à sa production changent, pour un même courant mesuré dans l'inducteur fermé, avec la bobine employée. L'expérience seule permet donc de le déterminer. »

THERMOCHIMIE. — *Étude thermique de quelques oxybromures.* Note de M. **Tassilly**, présentée par M. Troost.

« J'ai déterminé la chaleur de dissolution dans l'hydracide correspondant d'un certain nombre de combinaisons halogénées basiques des métaux alcalino-terreux, et j'en ai déduit la chaleur de formation.

» La présente Note comprend les oxybromures et un oxychlorure : les oxyiodures feront l'objet d'une prochaine Communication.

» I. *Oxybromure de calcium* $CaBr^2, 3CaO, 3H^2O$. — Obtenu en chauffant à 120°, dans un courant d'air sec, l'oxybromure $CaBr^2, 3CaO, 16H^2O$ précédemment décrit (¹).

» Ce corps a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Brome..................	37,51	37,93

» J'ai déterminé sa chaleur de dissolution dans l'acide bromhydrique étendu (1 équiv. $= 10^{lit}$).

» On a, vers 15°,

$CaBr^2, 3CaO, 3H^2O + 6HBr$ étendu, dégage.......... $+95^{Cal},7$

» On en déduit

$CaBr^2 + 3CaO + 3H^2O$ liquide, dégage .... $+66^{Cal},7$
$CaBr^2 + 3CaO + 3H^2O$ solide, dégage .... $+62^{Cal},5$

» II. *Oxybromure de strontium* $SrBr^2, SrO, 9H^2O$. — J'ai indiqué précédemment le mode de formation de ce corps (²).

(¹) *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 371; 1894.
(²) *Ibid.*, t. CXX, p. 1338; 1895.

» J'ai déterminé, comme ci-dessus, sa chaleur de dissolution.

» On a, vers 20°,

$SrBr^2, SrO, 9H^2O + 2HBr$ étendu, dégage .... $+ 16^{Cal},45$

d'où l'on déduit

$SrBr^2 + SrO + 9H^2O$ liquide, dégage.............. $+ 54^{Cal},35$
$SrBr^2 + SrO + 9H^2O$ solide, dégage.............. $+ 41^{Cal},75$

» III. *Oxybromure de strontium :* $SrBr^2SrO, 3H^2O$. — L'oxybromure précédent perd, par dessiccation à 120° dans un courant d'air sec, 6 molécules d'eau. Il répond alors à la formule $SrBr^2SrO, 3H^2O$.

	Trouvé.	Calculé.
Brome....................	39,8	39,5
Strontium................	43,5	43,2

» On a, vers 13°,

$SrBr^2SrO, 3H^2O + 2HBr$ étendu, dégage........... $+ 38^{Cal},30$

d'où l'on déduit

$SrBr^2 + SrO + 3H^2O$ liquide, dégage.............. $+ 32^{Cal},5$
$SrBr^2 + SrO + 3H^2O$ solide, dégage................ $+ 28^{Cal},3$

» IV. *Oxychlorure de baryum :* $BaCl^2BaO, 5H^2O$, obtenu par M. André (¹). — J'ai déterminé la chaleur de dissolution de ce corps dans l'acide chlorhydrique étendu.

» On a, vers 20°,

$BaCl^2BaO, 5H^2O + 2HCl$ étendu, dégage........... $+ 18^{Cal},5$

d'où l'on déduit

$BaCl^2 + BaO + 5H^2O$ liquide, dégage.............. $+ 39^{Cal},2$
$BaCl^2 + BaO + 5H^2O$ solide, dégage............... $+ 32^{Cal},2$

» V. *Oxybromure de baryum :* $BaBr^2BaO, 5H^2O$, précédemment décrit (²). — On a, vers 20°,

$BaBr^2BaO, 5H^2O + 2HBr$ étendu, dégage.......... $+ 19^{Cal},5$

d'où l'on déduit

$BaBr^2 + BaO + 5H^2O$ liquide, dégage.............. $+ 41^{Cal},2$
$BaBr^2 + BaO + 5H^2O$ solide, dégage............... $+ 34^{Cal},2$

» VI. *Oxybromure de baryum :* $BaBr^2BaO, 2H^2O$, obtenu par dessiccation du

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. III, p. 74.
(²) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1339; 1895.

corps précédent dans un courant d'air sec à 120°. — L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Brome	33,6	32,9
Baryum	56,62	56,37

» On a, vers 13°,

$BaBr^2BaO, 2H^2O + 2HBr$ étendu, dégage .... $+ 33^{Cal},80$

d'où l'on déduit

$BaBr^2 + BaO + 2H^2O$ liquide, dégage.............. $+ 26^{Cal},90$

$BaBr^2 + BaO + 2H^2O$ solide, dégage................ $+ 24^{Cal},1$

CHIMIE MINÉRALE. — *Action des acides bromhydrique et iodhydrique sur le chlorure de phosphoryle.* Note de M. **A. Besson**, présentée par M. Troost.

« Le gaz bromhydrique sec n'exerce pas d'action sensible sur le chlorure de phosphoryle $POCl^3$ chauffé à son point d'ébullition; en tubes scellés, le gaz préalablement dissous dans $POCl^3$ réagit vers 200°, mais cette forme de réaction se prête mal à la préparation d'une quantité importante de produit, car l'acide bromhydrique est peu soluble dans $POCl^3$ même à froid.

» Pour effectuer la réaction, on dirige, à travers un tube de verre renfermant de la pierre ponce bien desséchée, chauffée vers 400°-500° sur une grille à analyse, le gaz bromhydrique entraînant des vapeurs de $POCl^3$; on constate immédiatement que, si la température est assez élevée et le gaz bromhydrique en excès, il se dépose dans le réfrigérant, ainsi qu'au sein du liquide qui a distillé, un corps solide jaune rougeâtre; ce corps est du pentabromure de phosphore dont l'identité a été nettement établie. Ainsi, fait remarquable, à la faveur de HBr, la substitution totale du brome à l'oxygène et au chlore de $POCl^3$ peut être réalisée.

» Le liquide qui a traversé une première fois l'appareil est cohobé et l'on répète l'opération sur les parties les plus volatiles qu'il renferme et qui sont formées de $POCl^3$ en excès. L'opération terminée, le liquide est soumis à des fractionnements, sous pression réduite, afin de diminuer les déchets provenant de décomposition partielle que subissent à la distillation sous pression normale les produits cherchés; les distillations définitives ont seules été faites sous pression normale. C'est ainsi qu'on a pu retirer du produit de la réaction tous les substitués bromés du chlorure de phosphoryle, $POCl^2Br$, $POClBr^2$, $POBr^3$.

» Le chlorobromure $POCl^2Br$ est liquide et distille de 135° à 138°. Il a déjà été obtenu par Menschutkine en faisant réagir le brome sur le chlorure éthylphosphoreux

$PO.Cl^2.C^2H^5$ (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX). Ayant préparé une grande quantité de ce produit très pur, j'en ai déterminé les conditions de solidification et de fusion qui n'ont pas été données par l'auteur que je viens de citer. Ce chlorobromure reste facilement en surfusion, mais, convenablement refroidi, il se solidifie au contact d'une parcelle du chlorobromure $POClBr^2$, ou du bromure $POBr^3$, et le solide obtenu, cristallisé en grandes lames incolores, fond à $+13°$.

» Le chlorure de phosphoryle $POCl^3$ reste, lui aussi, facilement en surfusion; mais ce phénomène cesse au contact d'une parcelle solide de l'un quelconque des termes de la série $POBr^3$, $POClBr^2$, $POCl^2Br$. J'ai déterminé en même temps son point de fusion, que je n'ai pas vu citer, et qui est de $+2°$.

» Le second terme de substitution $POClBr^2$ est solide à la température ordinaire, quand il n'est pas en surfusion, et il fond à $+30°$; une fois fondu, il peut être refroidi jusqu'aux environs de $0°$ sans se solidifier, mais une parcelle du bromure $POBr^3$ fait cesser la surfusion. Liquide incolore, il donne, par solidification, des lames blanches nacrées. Sa composition a été vérifiée par l'analyse.

» La densité, prise à l'état liquide à $50°$, est égale à 2,45; il fume à l'air et se décompose lentement, au contact de l'eau, en donnant des acides phosphorique, chlorhydrique et bromhydrique. Ce chlorobromure $POClBr^2$ distille, sous pression normale, vers $165°$; son point d'ébullition n'est pas bien fixé, car il subit, à la température de sa distillation, une décomposition progressive en $POBr^3$, $POCl^2Br$ et $POCl^3$,

$$2POClBr^2 = POCl^2Br + POBr^3 \quad \text{et} \quad 3POClBr^2 = POCl^3 + 2POBr^3.$$

» Si l'on maintient, en effet, pendant quelque temps du chlorobromure $POClBr^2$ au bain d'huile, dans un ballon à long col tubulé, à une température voisine de son ébullition, mais de telle sorte qu'il ne puisse distiller, on voit peu à peu passer un liquide coloré par un peu de brome; le brome est mis en liberté à la faveur de l'oxygène de l'air, et l'on reconnaît, par distillation, que le reste du liquide est formé de $POCl^3$ et $POCl^2Br$, et le chlorobromure $POClBr^2$ qui était blanc lors de son introduction dans le ballon, s'est transformé en un corps solide, jaune citron, qui est l'oxybromure $POBr^3$. En tube scellé, les produits ultimes de la décomposition sont $POCl^3$ et $POBr^3$ car, comme l'a signalé Chambon (*Jena Zeitschrift*, t. III), le chlorobromure $POCl^2Br$ se détruit, à son tour, sous l'action de la chaleur en $POCl^3$ et $POBr^3$.

» En résumé, l'action de HBr sur $POCl^3$ permet d'obtenir toute la série des produits de substitution $POCl^2Br$, $POClBr^2$, $POBr^3$ et PBr^5.

» L'existence des chlorobromures de phosphoryle et leur mode de formation qui vient d'être décrit m'ont engagé à reprendre des essais déjà faits autrefois en vue de préparer les chlorobromures de phosphore du type PX^3.

» Le gaz bromhydrique réagit énergiquement sur PCl^3, même au sein d'un mélange réfrigérant, mais le produit de la réaction, fractionné sous pression normale ou sous pression réduite, se scinde toujours finalement en PCl^3 et PBr^3. Cependant la formation de chlorobromures, destructibles même à distillation sous pression très ré-

duite, ne me paraît pas impossible, car les premiers fractionnements donnent des portions très importantes comprises entre les points d'ébullition de PCl^3 (+79°) et de PBr^3 (+175°), malgré le grand écart qui existe entre ces points, et les distillations semblent se faire d'une façon anormale. Mais, comme aucune séparation nette ne se fait, on est obligé de multiplier les fractionnements et finalement tout se scinde en PCl^3 et PBr^3. Le bromure d'aluminium réagit aussi à froid sur PCl^3 et le liquide obtenu, séparé par filtration du chlorure d'aluminium formé, conduit aux mêmes remarques que le produit de l'action de l'acide bromhydrique. Il me semble qu'on ne pourrait résoudre définitivement la question qu'en disposant de moyens de réfrigération suffisants pour faire les séparations par solidification.

» L'acide iodhydrique sec se dissout très abondamment, à froid, dans $POCl^3$ et, si l'on n'a pas soin d'opérer la dissolution au sein d'un mélange réfrigérant de glace et de sel (après avoir commencé la dissolution à 0° afin d'éviter la prise en masse de $POCl^3$), la réaction commence à se produire et le liquide se colore en noir par mise en liberté d'iode; cependant à 0° la réaction est très lente.

» Des tubes fermés contenant la dissolution, maintenus pendant six jours à 0°, se sont seulement fortement colorés sans donner de dépôt, tandis qu'à la température de 10°-15° on voit apparaître déjà au bout de quarante-huit heures de petits cristaux qui ne tardent pas à se développer; ces cristaux paraissent jaune brun au sein du liquide mère, mais isolés et séchés sur la porcelaine ils sont rouges; c'est du triiodure de phosphore et le même résultat s'obtient à froid ou à une douce chaleur.

» Ce résultat ne peut s'expliquer qu'en admettant que HI a porté son action, avec perte d'iode, sur l'oxygène de $POCl^3$, et PCl^3 qui en est résulté a été transformé en PI^3 par l'excès de HI. Quant au liquide noir, chauffé au bain-marie dans le vide pour enlever l'excès de $POCl^3$, et le résidu traité au sulfure de carbone bouillant, qui dissout de l'iode et du triiodure de phosphore, il laisse une matière vitreuse incolore, qui est de l'acide métaphosphorique PO^3H; elle a donné, à l'analyse : phosphore pour 100, 37,44 au lieu de 38,75 correspondant à PO^3H. L'erreur n'est pas grande, si l'on tient compte des causes accidentelles d'introduction d'humidité. La solution aqueuse de cette matière donne les réactions caractéristiques de l'acide métaphosphorique; ce résultat peut surprendre, car on aurait dû s'attendre à trouver de l'acide orthophosphorique, mais la même réaction répétée à plusieurs reprises et dans des conditions variées a toujours conduit au même résultat.

» La formation d'une petite quantité d'un oxyiodure de phosphore dans la réaction précédente n'est pas impossible; si l'on décompose, en effet, par un peu d'eau froide, au sein de glace fondante, la masse de triiodure formé dans la réaction, on constate qu'elle renferme une petite quantité de paillettes cristallines jaunes qui mettent un temps très long à se décomposer au contact de l'eau froide et se rapprochent, par ce caractère, des

chlorure et bromure de phosphoryle ; mais les faibles quantités de matière que j'ai pu obtenir jusqu'ici ne me permettent pas de me prononcer sur leur nature. »

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur un riz conservé depuis plus d'un siècle.* Note de M. BALLAND.

« Ayant eu connaissance de mes recherches sur le riz (*Comptes rendus* du 21 octobre 1895), M. Boutroux, officier d'administration du Service des subsistances militaires, à Amiens, m'a gracieusement envoyé un échantillon d'une cinquantaine de grammes de paddy, qui prouve combien cette denrée peut se conserver longtemps. En 1885, alors qu'il était attaché au corps expéditionnaire du Tonkin et de l'Annam, M. Boutroux fut chargé de procéder, à Hué, au recensement des matières alimentaires utilisables pour l'armée. Il se trouva ainsi en rapport avec le mandarin préposé à la garde des approvisionnements du roi, qui lui confia qu'il existait dans les magasins du palais un lot de riz conservé depuis cent ans, auquel on attribuait des qualités spéciales. L'échantillon que j'ai reçu vient de là.

» C'est du riz non décortiqué, entièrement recouvert de son enveloppe et se rapprochant, par ses caractères extérieurs, du paddy ordinaire de Cochinchine. Il s'en distingue par une teinte beaucoup plus foncée, allant au rouge brun. La balle est plus adhérente à l'amande; la surface de celle-ci est également plus terne. A l'intérieur, la matière est cornée et n'a plus la cassure blanche des riz nouveaux, mais, à la cuisson, elle se développe bien, sans perdre cependant cette saveur spéciale aux vieilles céréales que l'on désigne vulgairement sous le nom de *goût de vieux*.

» On trouve aussi, à la décortication, un certain nombre de grains (environ 15 pour 100) qui ont une teinte noire violacée et représentent vraisemblablement les grains rouges que l'on remarque aujourd'hui dans les riz de Cochinchine. Ces grains ne sauraient être confondus avec certains grains jaunes, en moindre proportion, que l'on a signalés, depuis quelques années seulement, dans les riz de même provenance et que M. E. Raoul attribue à une véritable maladie [1]. Les grains jaunes contiennent, en effet, moins de matières grasses et laissent à la cuisson une pâte moins ferme; de plus, la teinte jaune pénètre l'intérieur et résiste au blanchiment, tandis que les grains rouges, privés par le glaçage de leur pellicule externe, sont semblables aux grains blancs.

» L'examen comparatif des grains anciens et nouveaux a donné, d'autre part, les

---

[1] SAGOT et RAOUL, *Manuel pratique des cultures tropicales*, p. 649. Paris, Challamel; 1893.

résultats suivants, qui prouvent que, dans le vieux riz, les matières grasses seules tendent à disparaître, sans que l'acidité soit sensiblement modifiée.

	Riz ancien.	Riz nouveau.
	gr	gr
Poids moyen de 100 grains non décortiqués......	2,24	2,30
» » décortiqués, blancs...	1,62	1,71
» » » rouges...	1,78	1,77
» » » jaunes...	»	1,61

			Acidité pour 100.
Riz ancien.	Amande..........................	77,0	0,047
	Balle..............................	23,0	0,093
		100,0	
Riz nouveau.	Amande........................	80,0	0,054
	Balle............................	20,0	0,089
		100,0	

Composition de l'amande.

	Riz ancien.		Riz nouveau.		
	Grains blancs.	Grains rouges.	Grains blancs.	Grains rouges.	Grains jaunes.
Eau..............................	13,60	13,40	13,00	13,10	13,20
Matières azotées................	8,90	8,58	8,86	8,38	7,98
» grasses..............	0,40	0,50	2,55	2,35	0,80
» sucrées et amylacées...	74,90	75,12	73,49	73,87	75,80
Cellulose.........................	0,80	0,80	0,95	1,20	1,10
Cendres...........................	1,40	1,60	1,15	1,10	1,12
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Composition de la balle.

	Riz nouveau.	Riz ancien.
Eau..	9,30	8,70
Matières azotées............................	2,60	2,67
» grasses............................	0,70	0,64
» incrustantes.......................	31,50	34,85
Cellulose résistante........................	36,50	36,64
Cendres.....................................	19,40	16,50
	100,00	100,00

PHYSIOLOGIE. — *Allongement des membres postérieurs, dû à la castration.* Note de M. Lortet, présentée par M. A. Milne-Edwards.

« Dans les rues de la ville du Caire, on rencontre un grand nombre d'eunuques, attachés comme domestiques auprès des familles riches, et dont les fonctions spéciales consistent à surveiller les femmes renfermées dans les harems. Ces malheureux présentent tous une taille élevée qui les fait facilement reconnaître, même de loin. Lorsque ces castrés sont encore enfants, ils ne diffèrent nullement des autres enfants du même âge; mais, dès qu'ils arrivent à la puberté, ils atteignent presque tous une taille qui atteint ou qui dépasse souvent 2 mètres.

» Lorsqu'on les examine attentivement, on s'aperçoit que toujours le thorax reste très court, comparé à la hauteur du sujet, et que de l'allongement exagéré des membres abdominaux dépend entièrement la taille élevée qui a attiré l'attention.

» Pendant mon dernier séjour au Caire, j'ai eu l'occasion de disséquer un eunuque âgé de 24 à 25 ans, appartenant probablement à la peuplade des Sehillouks cantonnée bien au sud de Khartoum.

» La taille de cet homme est de 200^{cm}. Le crâne est bien conformé, quoique le prognathisme maxillaire et dentaire soit fortement prononcé. Le bassin est très étroit, presque atrophié. Les trous ovales, énormes, ne laissent entre eux qu'une symphyse pubienne étroite. Les os longs sont tous excessivement grêles et ne présentent point les crêtes destinées aux insertions musculaires. L'humérus est relativement court (37^{cm}). Le radius et le cubitus, longs et faibles. Les métacarpiens et les phalanges, d'une dimension longitudinale exagérée, très minces, constituent une main longue, étroite, presque simienne. Le fémur, très faible, ne présente presque pas de courbure. Le tibia et le péroné, tous deux grêles, sont d'une longueur (47^{cm} et 44^{cm}) disproportionnée à la hauteur du sujet. Les métacarpiens et les phalanges du pied sont longs et minces comme ceux de la main.

» L'accroissement insolite de la longueur des membres a donc atteint surtout les membres postérieurs.

» Ce fait, que j'ai pu vérifier sur un grand nombre d'eunuques vivants, est intéressant à signaler. Il correspond entièrement à ce qu'on peut constater chez les animaux châtrés.

» Les ailes du chapon ne sont pas plus développées que celles du coq, mais les pattes, très élancées, donnent à ce volatile une apparence tout à fait particulière. Le taureau, généralement plus bas sur ses jambes que

le bœuf, a les membres postérieurs courts. Chez le bœuf, l'allongement des membres postérieurs relève la ligne du dos, qui reste au contraire descendante chez le taureau.

» L'ablation des testicules semble donc, lorsqu'elle est pratiquée dans le jeune âge, amener un accroissement en longueur des membres postérieurs, provenant surtout de l'élongation du tibia et du péroné. »

La séance est levée à 3 heures trois quarts. J. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 30 mars 1896.

Traité de Mécanique céleste, par M. F. Tisserand, Membre de l'Institut et du Bureau des Longitudes, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur de l'Observatoire. Tome IV : *Théorie des satellites de Jupiter et de Saturne. Perturbations des petites planètes*. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1896; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Tisserand.)

Recueil complémentaire d'exercices sur le Calcul infinitésimal, par M. Tisserand, Membre de l'Institut, etc. Deuxième édition augmentée de nouveaux *Exercices sur les variables imaginaires*, par M. P. Painlevé, Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Paris. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1896; 1 vol. in-8°.

Bulletin astronomique, publié sous les auspices de l'Observatoire de Paris, par M. F. Tisserand, Membre de l'Institut, avec la collaboration de MM. G. Bigourdan, O. Callandreau et R. Radau. Mars 1896. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1896; in-8°.

Bulletin mensuel du Bureau central météorologique de France, publié par M. E. Mascart, Directeur du Bureau central météorologique. N° 1. Janvier 1896. Paris, Gauthier-Villars et fils; fasc. in-4°.

Bulletin des Sciences mathématiques, rédigé par MM. Gaston Darboux et Jules Tannery. Février 1896. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1896; 1 fasc. in-8°.